

正倉院薬物調査研究補遺 III

「甘草」について

柴田承二¹⁾

明治薬科大学 154 東京都世田谷区野沢 1-35-23

Supplement to the Scientific Investigation of the Crude Drugs Stored in Shosoin. III. “Licorice”

Shoji SHIBATA¹⁾

Meiji College of Pharmacy, 1-35-23, Nozawa, Setagaya-ku, Tokyo, 154 JAPAN

(Received on December 1, 1990)

The licorice stored in Shosoin since 8th century was earlier (1948-49) investigated morphologically to be identified as the root of *Glycyrrhiza glabra* L. var. *glandulifera*. Although the presence of glycyrrhizin in the root was proved, almost all other flavonoid constituents which can be used for the characterization of the licorice species had not been known at that time. Therefore, renewed chemical investigation focussing to these principles of Shosoin-licorice has been performed using high performance liquid chromatography. The present result suggested a possibility of assigning the original plant to *Glycyrrhiza uralensis*, while the cases of *Glycyrrhiza inflata*, *Gl. echinata* and *Gl. pallidiflora* were excluded.

正倉院に収蔵されている「甘草」(葉帳44北第99号)²⁾については調査研究に際して藤田路一調査員が形態学的観察を、成分分析を著者が担当した。(藤田, 柴田1955) 藤田の報告によれば本品は淡黄褐色を呈し、径0.7~1.2cmの根でコルク外皮層はなく、極めて丁寧に剥皮され、甘味を存し苦味なく植物学的にはマメ科 (Leguminosae) に属する *Glycyrrhiza glabra* L. var. *glandulifera* Regel et Herder と判定され当時唐代中国渡来の最良品と推定された。甘味の存することまた化学分析によってもglycyrrhizinの含有が証明された。しかし昭和23-24年当時glycyrrhizin以外の成分特にフラボノイド類の存在は僅か二三のものに限り知られていただけで、その後著者ら (Shibata and Saitoh 1978) により数種の甘草から30種以上のフラボノイド成分が単離されそれらの化学構

造が決定され、それらと各種甘草との chemotaxonomy が論ぜられた。

なお、現在市場品として中薬志によれば中国産として東北甘草、西北甘草、新疆甘草、雲南甘草等があり東北、西北甘草の原植物には *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. が、新疆甘草には *Gl. uralensis* の他 *Gl. glabra* L., *Gl. inflata* Batal, *Gl. korshinskyi* G. Hrig, *Gl. aspera* Pall. などがあり、雲南甘草には *Gl. yunnaensis* Cheng f. et L. K. Tai が当てられている (林, 童 1959)。その他イラン、アフガニスタン、イラク、ソ連南部、トルコ産など *Gl. glabra* 系のものである。又非薬用として *Gl. echinata* L., *Gl. pallidiflora* Maxim. がある。それぞれ特長のある地上部に比しそれらの根部より成る生薬の形態的鑑別は仲々困難であるがフラボノイド成分の分布にはそれぞれ特長がある。

今回は前回の調査時以後に明らかになったこれらの成分に基き高速液体クロマトグラフ法 (HPLC) により正倉院収蔵の甘草について化学分析を試みたので報告する。

実験の部

1. 実験材料

試料は正倉院収蔵薬物中葉帳第44号 (北99号) の題箋のついたものである。

2. 実験器具ならびに装置

HPLC装置…Spectra physics (U.S.A.) SP - 8700 : UV検出器 : Y-1000, 波長254nm (センシユー科学製); インテグレーター : 7000A (System Instrument (Tokyo)); インジェクター : Rheodyne 7150型; 多波長マルチ検出器MCPD-350 (ユニオン技研), 検出波長220-400nm. カラム…Senshu Pak N7C18 (4.6mm i.d.×250mm), 移動相; 3% AcOH:CH₃CN=80:20→20:80 (linear gradient 60分), 流速: 1.0ml/min.

3. 実験方法

試料を細切しその約0.2gを正確に計りメタノール20mlで3時間宛3回抽出し, メタノールエキスを得, 前記HPLC条件下に展開する。

実験結果

正倉院収蔵甘草 (北99号) 材料204.0mgより前記抽出条件にてメタノールエキス49.3mgを得た。その2mlをメタノールに溶解してその10μlを

HPLCカラムに適用した。試料甘草成分の標準品と比較同定したHPLC保持時間 (r.t.)および含量を下に示す。

同上のHPLCをmultichannel photometric detectorを用いて三次元表示したものを図示し現

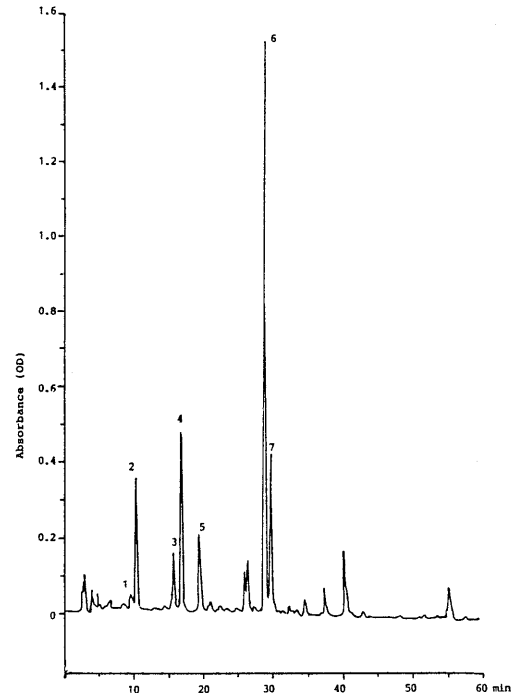


Fig. 1 High performance liquid chromatogram (HPLC) of MeOH-extracts of the licorice stored in Shosoin.

1) neoliquiritin, 2) liquiritin, 3) neoisoliquiritin, 4) isoliquiritin, 5) liquiritigenin, 6) glycyrrhizin, 7) isoliquiritigenin

Table 1. Retention time (r.t.) and the contents of licorice stored in Shosoin.

	r.t. (min)	mg	%
Neoliquiritin	9.66	0.39	0.19
Liquiritin	10.38	3.59	1.76
Neoisoliquiritin	15.52	0.22	0.11
Isoliquiritin	16.83	4.53	2.21
Liquiritigenin	19.74	0.85	0.42
Glycyrrhizin	28.81	36.29	17.79
Isoliquiritigenin	29.90	3.13	1.53

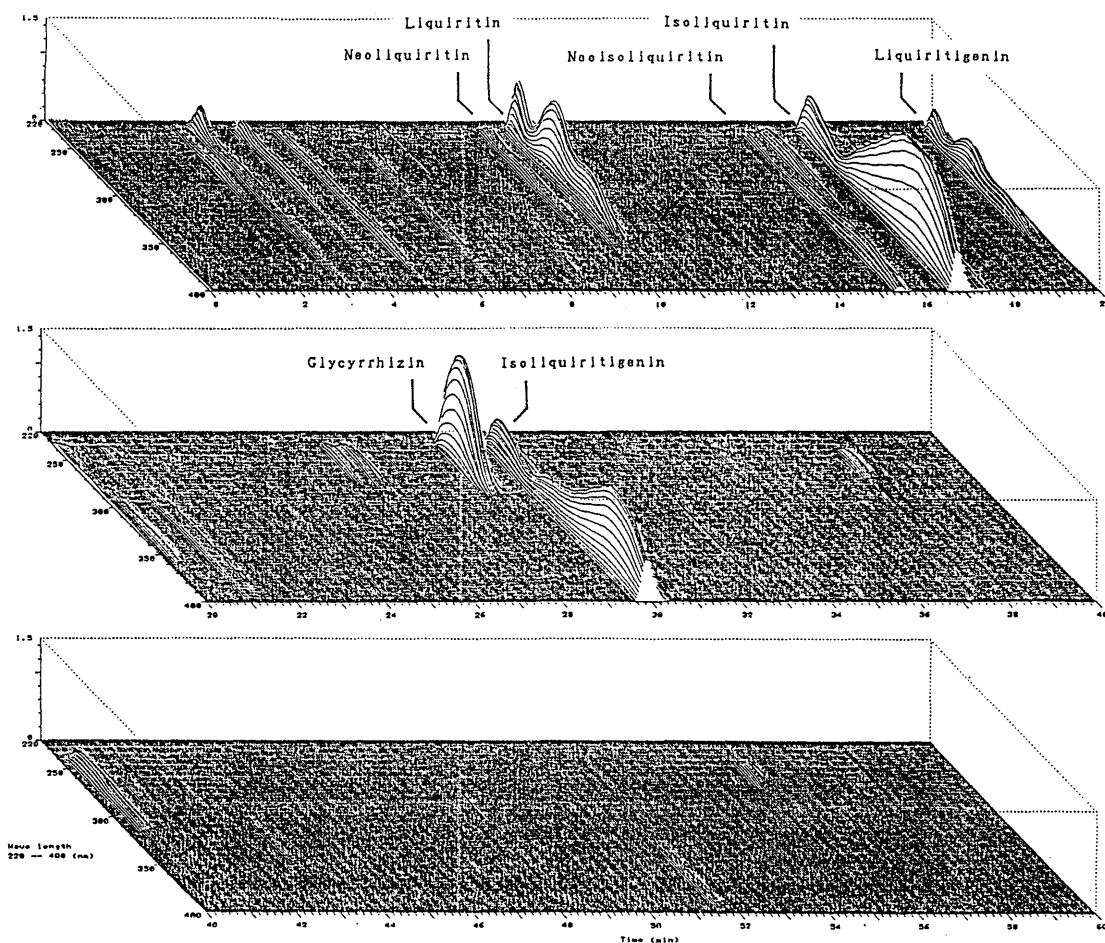


Fig. 2 Three-dimensional HPL-chromatogram of MeOH extracts of the licorice stored in Shosoin.

代市場品の東北、西北および新疆甘草のそれと比較した。

考察ならびに結論

正倉院収蔵の甘草（北99号）は昭和23-24年調査研究に於いて形態学的観察から *Glycyrrhiza glabra*, *Gl. uralensis* ならびに *Gl. echinata* の根であるという可能性を否定し *Glycyrrhiza glabra* var. *glandulifera* の根部とほぼ同定されたが、(藤田, 柴田1955) *Glycyrrhiza* 属の各種植物の根の形態学的判別は仲々困難である上に、その後の研究によって現在良品とされる中国産東北甘草、西北甘草は主として *Glycyrrhiza uralensis* の根とされ、新疆甘草にはその他 *Gl. glabra*, *Gl. inflata*, *Gl. korshinskyi*, *Gl. aspera* 等の根が当てられて

居る。前回調査時以後甘草成分の研究は著しく進展し主サポニンglycyrrhizin以外にも多くのフラボノイド成分が存在し、かつそれらが種特異的な分布を示すことが明らかにされてきた。(Shibata and Saitoh 1978) それで今回は化学成分の側から、再び北99号試料の同定を試みた。

試料北99号のメタノールエキスのHPLC分析によって主成分glycyrrhizinは極めて高含有量で存在していることが証明された。フラバノン配糖体liquiritin, カルコン配糖体isoliquiritinの存在が認められたが、neoliquiritin, neoisoliquiritinは極めて僅かしか存在しなかった。アグリコン体としてisoliquiritigeninは顕著に認められた。今回は高保持時間領域のフラボノイドの解析が充分でないが、北99号メタノールエキスのHPLCプロフィ

ルは東北、西北甘草のそれに近似し、新疆甘草を代表する *Gl. inflata* の根の特異的な成分 *licochalcone A* の存在 (平賀ら1988) は全く認められなかった。これにより現在の東北、西北甘草が *Gl. uralensis* の根に同定され中国産甘草の首位を占めていることを考えると北99号がこの種のものであることも否定できない。HPLCプロファイルからは又これが *Gl. echinata* あるいは *Gl. pallidiflora* の根であることは全く否定される。甘草のフラボノイドは一般に皮部に多く存在している。正倉院収蔵の甘草が皮去りの品であったことは考慮の余地があると思われる。

正倉院収蔵甘草に *glycyrrhizin* が1200年余の長年月安定に存在してきたことは一般にサポニンが昆虫の忌避物質であることにもよるが極めて注目される所である。

本研究に際し明治薬科大学生物学教室平賀敬夫教授、梶山喜一郎氏、生薬学教室高橋邦夫助教授の協力を深謝する。

本調査研究の内容については昭和60年10月3日宮内庁正倉院事務所長 (当時) 橋本義彦氏に報告し、昭和60年10月12日日本生薬学会第32年会 (岡山) で同所長橋本義彦氏の許可の下に口頭発表を

行った。今回の印刷公表については現所長阿部弘氏の許可を仰いだ。ここに当局並びに同氏らに厚く謝意を表する。

注

- 1) Present address : 柴田天然薬物研究室, Shibata Laboratory of Natural Medicinal Materials, c/o Minophagen Co. 3rd Tomizawa Bldg. 4th Fl. Yotsuya 3-2-7, Shinjuku-ku, Tokyo 160, Japan.
- 2) 番号は帝室博物館発行「正倉院御物棚別目録」(宝器主管目録) による

引用文献

- 藤田路一, 柴田承二 1955. 甘草, 正倉院薬物, 朝比奈泰彦編, p.281-288 植物文献刊行会, 大阪.
- 平賀敬夫, 出水佐知緒, 梶山喜一郎, 劉 国鈞, 柴田承二 1988. 日本生薬学会第35回年会 要旨 p. 18.
- 林 寿全, 童 玉懿 1959. 甘草, 中薬志 I, 楼之岑ら編, p.355-366.
- Shibata S. and Saitoh T. 1978. Flavonoid compounds in licorice root. J. Indian Chem. Soc. 1184-1191.